

9M KOH-1M ZnO 水溶液中 の I. C. MnO_2 試料の放電性能

加納源太郎* 武内康正**

Discharge Performance of I.C. MnO_2 Samples
in 9M KOH - 1M ZnO Solution

Gentaro KANO and Yasumasa TAKEUCHI
(Received Jan. 28, 1986)

Discharge performance of twelve I.C. MnO_2 samples was examined in 9M KOH - 1M ZnO solution. The discussion was focused on the characteristics of six EMDs(γ -type) and three CMDs(γ -type) in the I.C. samples. The EMDs had a developed γ -crystallinity and the structural water content in them was to be about twice as much as that in the CMDs. The discharge performance of the EMDs was much superior to that of the CMDs. This was due to the fact that the penetration of H^+ and e^- into the MnO_2 particles continued over a wider reduction region and consequently the formation of hetaerolite on the MnO_2 surface begun to occur at a deeper reduction stage in the EMDs than in the CMDs. On the other hand, no significant difference was found in the discharge behavior of the heat-treated samples. That is, the effect of heat-treatment was more pronounced in the EMDs than in the CMDs. Such difference in the discharge performance of EMD and CMD will be ascribable to the different contribution of the property for the samples mentioned above.

1 緒 言

最近、二酸化マンガンのユニークな性質を統一的に調べるために、国際共通サンプル(I.C. MnO_2 Sample)を用い各種 MnO_2 を対象として種々の物性、電池性能などが精力的に検討されてきてい

* 工業化学科

** 福井工業大学環境安全工学科

る。¹⁾しかしながら、アルカリ水溶液中の放電挙動に関する研究は主としてKOH単独溶液中におけるものどあり、ZnOを含む場合についての基礎的知見は極めて少ない。

そこで本研究では、12種類のI.C.MnO₂試料およびそれらの加熱試料を対象として2, 3の物性を調べ、ついで9M KOH-1M ZnO水溶液中における定電流放電実験および放電生成物の同定を行い、主として電解二酸化マンガン(EMD)と化学合成二酸化マンガン(CMD)の放電性能を比較検討した。あわせて、両試料の物性と放電性能の関連性およびZnOを含むアルカリ水溶液中におけるMnO₂の還元機構についても考察した。

2 実 験

2.1 I.C.MnO₂ 試料の標準化および加熱処理

標準化処理：各試料を10日間蒸留水に浸漬したのち濾過し、3日間常温で減圧乾燥した。ついで、70±5℃で24時間乾燥したのち、200 mesh以下の粒群を分取して原試料とした。

加熱処理：原試料約5gを精秤、空气中120℃で5時間処理したのち、試料の重量を精秤した。ついで、200℃で5時間、さらに250℃で5時間処理を行い、その都度試料の重量を精秤した。また、原試料の重量 W_0 mgと加熱処理後の重量 W_m gとから、各温度における減量を $\Delta W(\%) = 100(W_0/W - 1)$ として算出した。なお、放電実験に用いた加熱処理試料は250℃まで処理したものである。

2.2 放電実験

試料電極はMnO₂粉末(74μ以下)500mgと黒鉛粉末(15μ以下)400mgを混合し、約300kg/cm²で加圧成型して作製した。試料電極は9M KOH-1M ZnO溶液中に5日間浸漬し、その間自然電位を測定したのち、放電実験に供した。放電セルの構成は前報²⁾に準じ、対極：亜鉛板、参照電極：Hg/HgO-9M KOH、電解液：450ml 9M KOH-1M ZnOとし、5mA/電極(10mA/g-MnO₂)の定電流連続放電とした。なお、代表的な原試料および放電生成物について粉末X線回折法による同走を行った。

3 結果と考察

3.1 I.C.MnO₂ 試料の物性

表1に本実験に用いたMnO₂試料の結晶相、加熱減量および自然電位の値を示す。ここでは、EMD試料(No.1~4, 9, 10)、CMD(No.5, 8, 11, 12)、天然鉱(No.7)、β-MnO₂(No.6)

の順にまとめた。

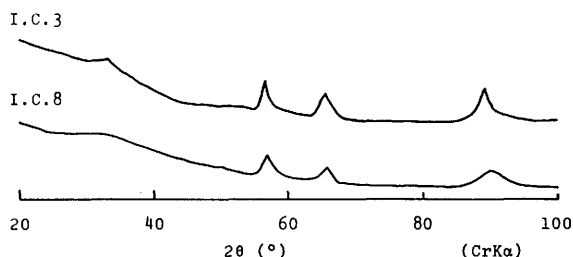


Fig.1 X-ray diffraction patterns of I.C.MnO₂ samples

図1に代表例としてNo.3とNo.8のX線回折図を示す。両試料とも、2θ：33.5°〔d=4.0Å, (110)〕, 57.0°〔d=2.4Å, (021)〕, 66.5°〔d=2.1Å, (121)〕および89.5°〔d=1.6Å, (221)〕にγ-MnO₂に属する回折線を与えるが、各回折線の強度はいずれもNo.8に比べてNo.3において大きい。No.1, 2, 4, 9および10は

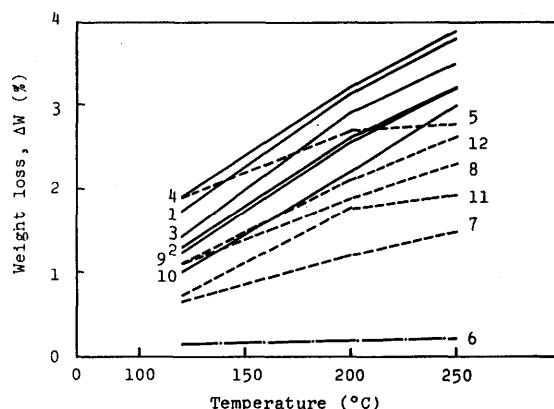
Na 3 と、また Na 5 および 12 は Na 8 とほぼ同様の回折図を与えた。すなわち、EMD, CMD 試料はいずれも Ramsdellite に Pyrolusite が混在する γ 型構造-(MnO_6) 鎖の重なり規則性を欠く構造—と同定されたが、その結晶の発達度においては EMD 試料がまっすぐにいる。ただし、Na 5 には β 類似相の混在がみられ、また Na 11 は ρ 型と判断された。Na 7 は ρ 型に β 類似相の混在する試料であった。なお、EMD (6 試料) の有効二酸化マンガン量の平均値は 90.9 %, CMD (4 試料) のそれは 91.9 % であり、後者においてわずかに高い値が得られている。³⁾

次に、各試料の加熱減量曲線を図 2 に示す。表 1 に掲げた減量 (%) は 120 °C から 250 °C に至る間での試料の重量減少から算出したものである。一般に、電気化学的に活性な MnO_2 種、特に γ - MnO_2 には粒子表面および細孔に付着または吸着した水、ならびに結晶中の O^{2-} と結合した状態で存在する構造水

が含まれており、加熱処理によって逐次除去されると考えられている。⁴⁾⁵⁾ これは吸着水と構造水が種々の吸着エネルギーをもって MnO_2 粒子の表面から内部にわたって分布していることを意味する。ここではひとつの基準として、120 °C に至るまでの試料の重量減少をもって吸着水量とみなした。また、250 °C 以上では試料からの酸素の脱離や γ 相から β 相への転移も関与してくることから、²⁾ 120 °C から 250 °C までの間の減量をもって構造水量とみなした。図 2 にみられるように、いずれの EMD 試料についても、減量は温度上昇とともに同じ傾斜をもって直線的に増加している。一方、CMD 試料では減量の増加率が EMD 試料のそれに比べて小さく、特に 200 ~ 250 °C においてその傾向が顕著になる。その結果、120 ~ 250 °C における試料の重量減少すなわち構造水量は、EMD 試料では 1.9 ~ 2.1 %, 平均 2.0 %; CMD 試料では 0.9 ~ 1.5 %, 平均 1.2 % となり、前者は後者の約 2 倍の値をとる。一方、吸着水量は EMD 試料では 1.0 ~ 1.9 %, 平均 1.4 %; CMD 試料では 0.7 ~ 1.9 %, 平均 1.2 であり、両試料に大差はない。なお、Na 7 では吸着水量 0.6 %, 構造水量 0.9 % であり、 β - MnO_2 の全含水量は 0.2 % にすぎなかった。

Table.1 Data on I.C. MnO_2 samples

No.	Crystal type	Weight loss (%)	Spontaneous potential (mV vs. Hg/HgO-9M KOH)	
			Original	Heat-treated
1	γ	2.1	169	37
2	γ	2.0	172	55
3	γ	2.1	159	36
4	γ	2.0	153	63
9	γ	1.9	141	48
10	γ	2.0	147	60
Average (EMD)		2.0	157	50
5	$\gamma(\beta)$	0.9	55	43
8	γ	1.2	68	42
11	ρ	1.2	157	147
12	γ	1.5	94	68
Average (CMD)		1.2	94	75
7	$\rho(\beta)$	0.9	102	47
6	β	0.04	-194	-55

Fig. 2 Relationship between weight loss of I.C. MnO_2 samples and heat-treated temperature

各試料の自然電位—アルカリ溶液中に5日間試料電極を浸漬したときの準平衡電位—を比較すると、EMD試料では141～172 mV, 平均157 mV; CMD試料ではNa 11 (ρ 型)を除くと55～94 mV, 平均72 mVであり、EMD試料は明らかに高い電位を示す。一方、加熱処理した試料については、EMD試料では平均50 mV; CMD試料ではNa 11を除くと平均51 mVとなり、両試料の差は全くなくなる。このように、EMD試料の自然電位は試料の加熱処理によって顕著な影響をうける。この事実は、 MnO_2 電極の自然電位が試料の構造水と密接に関係していることを示している。

以上の結果から、両試料は同程度の MnO_2 含有量ならびに吸着水量を有するが、 γ 型構造の発達度と構造水量においてかなり異なること、また6種類のEMD試料はいずれも類似の性質を示すが、4種類のCMD試料では結晶相ならびに構造水量にかなりの差異が存在することなどが明らかになった。

3.2 I.C. MnO_2 試料の放電性能

12種類の MnO_2 試料の9M KOH—1M ZnO 溶液中の連続放電曲線を図3に示す。ここに、実線はEMD試料、点線はCMD試料に属し、その他は破線で示した。EMD試料の電極電位はEMD試料のそれに比べて、常に高い電位を保ってS字形の曲線を描いて低下し、100～110 mAhの放電段階で -0.25V (vs. Hg/HgO—9M KOH)に至り電位平坦部を示したのち急落する。CMD試料の電極電位も類似の挙動をとるが、85～90 mAh付近で -0.25V に至り、平坦部を与えたのち急落する。

この結果から、 -0.4V を終止電圧として各試料の放電容量(Wh/kg)を算出した。EMD試料では65～77 Wh/kg, 平均71 Wh/kg; CMD試料のうち γ 相を与えたものでは49～56 Wh/kg, 平均52 Wh/kgとなり、EMD試料の放電容量はCMD試料のその1.37倍となった。また、 γ 相をもつ3種類のCMD試料ではNa 5, 8, 12の順に放電性能、放電容量ともに向上するが、この順に構造水量が0.9%, 1.2%, 1.5%と増加していることは興味深い。図4は加熱処理試料についての放電曲線である。図3と対比すれば明かなように、加熱処理の影響はEMD試料に対して極めて顕著であり、一方CMD試料では僅少である。これらの試料の放電容量は、EMD試料では平均42 Wh/kg; CMD試料では平均47 Wh/kgとなった。このような加熱による試料の放電性能の変化は、主として構造水の脱離に起因すると考えられ、前述の自然電位の変化とよく相関している。

次にNa 3とNa 8の両試料について25 mAh間隔の間欠放電を行い、還元の進行に伴う試料の構造変化を調べた。放電生成物のx線回折結果の一部を図5に示す。両試料とも、図1に示した各回折線は還元の進行とともに低角側にシフトしながら減衰し、Na 3では $\text{MnO}_{1.66}$ (100 mAh), また

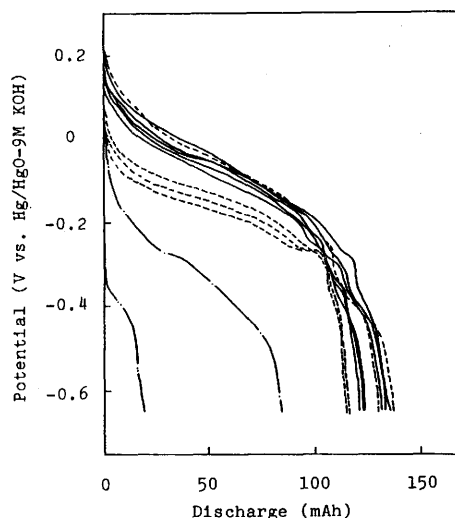
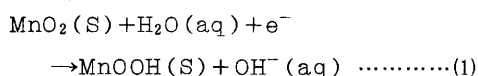


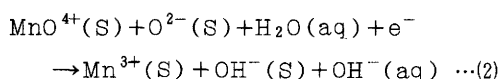
Fig. 3 Continuous discharge curves in 9M KOH—1M ZnO solution for I.C. MnO_2 samples
—; EMD —·—; Natural
·····; CMD — —; β - MnO_2

№ 8では $\text{MnO}_{1.72}$ (75 mAh) の段階に至る。ついで、図 5 にみられるように、№ 3 では $\text{MnO}_{1.59}$ (125 mAh), また № 8 では $\text{MnO}_{1.65}$ (100 mAh) においてそれぞれヘテロライト ($\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) に由来する回折線が現われた。この事実は、№ 3 では $\text{MnO}_{1.66} \sim \text{MnO}_{1.59}$, № 8 では $\text{MnO}_{1.72} \sim \text{MnO}_{1.65}$ の還元段階において、それぞれヘテロライトが粒子表面に生成したことを示している。これらの領域は、両試料の放電曲線が電位平坦部を与える領域にまさに対応している。

MnO_2 電極の起電反応は



と示されてきたが、最近では



の表現も提案されている。⁶⁾ここに、(S)および

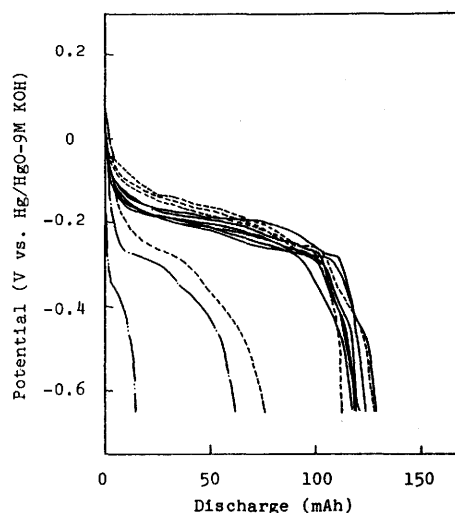


Fig.4 Continuous discharge curves in 9M KOH-1M ZnO solution for hart-treated samples
—; EMD ---; Natural
.....; CMD -.-.-; $\beta\text{-MnO}_2$

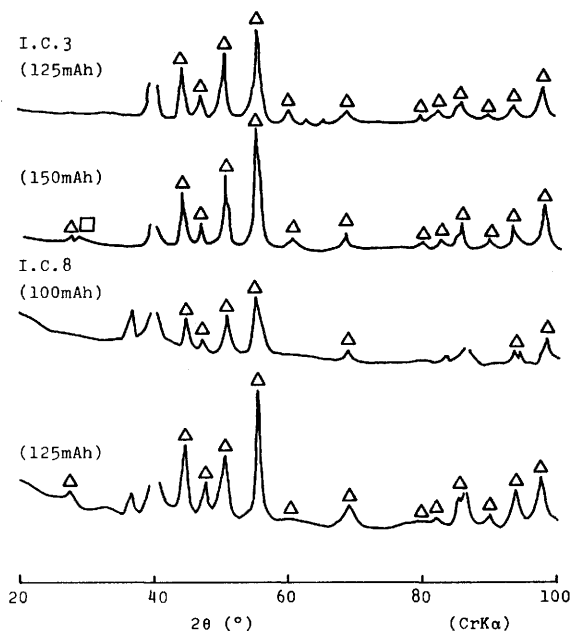


Fig.5 X-ray diffraction patterns of I.C. MnO_2 samples discharged in 9M KOH-1M ZnO solution
 Δ ; $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ \square ; $\text{Mn}(\text{OH})_2$

(aq) はそれぞれ固相および溶液相を示す。すなわち、 MnO_2 の還元は固相中の Mn^{4+} が電子をとりこんで Mn^{3+} に還元されると同時に、プロトンが固相に浸入して O^{2-} と結びついて OH^- を形成し、 OH^- イオンが溶液中に生成する一連の反応として進行する。そこでは、 $\text{Mn}^{4+}(\text{S}) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(\text{S})$ および $\text{O}^{2-}(\text{S}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{S})$ が起るため、 MnO_2 格子の膨張をもたらした d 値の増大すなわち各回折線の低角側へのシフトを結果する。このようにして還元が進行する領域では、 MnO_2 電極の電位、正確には開回路電位、 E は

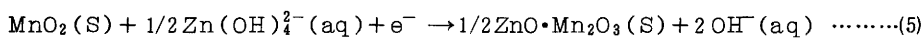
$$E = E^\circ - 0.059 \log \{ \text{Mn}^{3+}(\text{S}) / \text{Mn}^{4+}(\text{S}) \} - 0.059 \text{ pH} \quad \dots\dots\dots(3)$$

によって近似的に表わされる⁷⁾。本実験の条件下では pH はほぼ一定に保たれるので、電位は固相中の Mn^{3+} と Mn^{4+} の濃度比のみに対応する。式(3)に基づく電位変化の理論曲線と実測の開回路電位曲線(図4の連続放電曲線と類似)とは必ずしも一致しないが、いずれも S 字形の形状をとる。それ故、プロトンと電子の固相中への拡散(均一相還元)によって MnO_2 の還元機構を定性的に説明できる。

次に、 -0.25 V 付近で電極電位が平坦になる段階では MnO_2 表面にヘテロライトが生成していることから



なる二次反応を想定できる。反応(1)もこの化学反応とともに進行しているので、この段階での還元反応は



と表わすことができ、本実験の条件下では亜鉛酸および OH^- イオンの濃度は一定とみなすことができ、かつ関与する固相の活量は 1 であるので、 MnO_2 電極の電位、 E は一定となることが要請される。これは実験結果をよく説明している。すでにみたように、反応(1)または(2)から反応(5)への移行、換言すれば均一還元から不均一還元反応への変化は、EMD 試料に比べて CMD 試料において 20 mAh 程度早い還元段階から始まる。これは MnOOH の蓄積が CMD 粒子の表面上でより早い時点から起り、反応(4)に示したヘテロライトの生成を結果するためである。

以上の結果から、EMD 試料- γ 型構造をとる試料のなかでは結晶性が良好で構造水量が多いものが CMD 試料に比べて放電性能が良好であるのは、表面および結晶内部に存在する構造水が MnO_2 の還元に伴うプロトンの固相内部への拡散を媒介する役割を果たすためであると推論できる。試料の加熱による放電性能の低下もこれによって理解できる。しかし、 γ 型構造中の構造水の様態、プロトンの媒介および移動の機構は明らかではなく、今後実験・理論両面からの検討にまたねばならない。

4 結 言

I.C. MnO_2 試料を対象として 2, 3 の物性を調べ、それとの関連において主として EMD および CMD 試料の 9M KOH-1M ZnO 溶液中の放電性能を比較検討した。その結果を要約すると次のようである。

- 1) I.C. MnO_2 試料の放電性能は、次の順に低下した。

EMD試料 > CMD試料 > 天然鉱 > β -MnO₂

- 2) γ 型構造をとるEMDおよびCMD試料では前者の方が結晶の発達度がよく、かつ試料中の構造水含有量が多かった。
- 3) EMD試料の分極特性はCMD試料のそれに比べて格別に良好であり、放電容量も1.37倍高い値を示した。なお、加熱処理試料については、両試料の放電性能に全く差はみられなかった。
- 4) EMD試料はCMD試料に比べて、均一相還元領域が大きく、MnO₂粒子表面でのヘテロライトの生成がより深い還元段階から始まった。

参 考 文 献

- 1) A.Kozawa, "Manganese Dioxide Symposium" Vol.1, 1975, p470.
- 2) G.Kano, M.Takashima and M.Takaoka, "Manganese Dioxide Symposium" Vol.2, 1980, p134.
- 3) 吉沢四郎編, "新しい電池", 東京電機大学出版, 1978, p20.
- 4) E.Preisler, J.Appl. Electrochem., **6**, 311 (1976)
- 5) K.Miyazaki, "Manganese Dioxide Symposium" Vol.1, 1975, p111.
- 6) R.Ruetschi, J.Electrochem. Soc., **131**, 2737 (1984).
- 7) A.Kozawa and R.A.Powers, J.Electrochem. Soc., **113**, 870 (1966).

